

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/003639 A2

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 21/28 (2006.01)

UNIVERSITE PARIS SUD (PARIS XI) [FR/FR]; 15,
Avenue Georges Clémenceau, F-91405 Orsay (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/063858

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : SOUKI-
ASSIAN, Patrick [FR/FR]; 18 Rue Alexandre Dumas,
F-78470 Saint Remy Les Chevreuse (FR).

(22) Date de dépôt international : 4 juillet 2006 (04.07.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; BREVATOME, 3, Rue
Du Docteur Lancereux, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05 52050 5 juillet 2005 (05.07.2005) FR

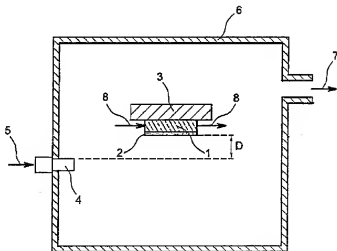
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG,

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 25
Rue Leblanc, Immeuble "le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SUBSTRATE, IN PARTICULAR MADE OF SILICON CARBIDE, COATED WITH A THIN STOICHIOMETRIC FILM OF SILICON NITRIDE, FOR MAKING ELECTRONIC COMPONENTS, AND METHOD FOR OBTAINING SUCH A FILM

(54) Titre : SUBSTRAT, NOTAMMENT EN CARBURE DE SILICIUM, RECOUVERT PAR UNE COUCHE MINCE DE NITRURE DE SILICIUM STOBCHIOMETRIQUE, POUR LA FABRICATION DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES, ET PROCEDE D'OBTENTION D'UNE TELLE COUCHE



(57) Abstract: The invention concerns a substrate, in particular made of silicon carbide, coated with a thin stoichiometric film of silicon nitride, for making electronic components, and a method for obtaining such a film. The method for obtaining the film on the substrate (1) in the presence of at least one nitrogen-containing gas, consists in coating a layer (2) of a material permeable to said gas and causing the silicon nitride film to be formed at the interface between the substrate and the material layer. The invention is applicable in particular in microelectronics.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/003639 A2



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Substrat, notamment en carbure de silicium, recouvert par une couche mince de nitrure de silicium stoechiométrique, pour la fabrication de composants électroniques, et procédé d'obtention d'une telle couche. Pour obtenir la couche sur le substrat (1) en présence d'au moins un gaz azoté, le substrat est recouvert d'une couche (2) d'un matériau qui est perméable à ce gaz et la couche de nitrure de silicium est apte à se former à l'interface entre le substrat et la couche du matériau. L'invention s'applique par exemple en microélectronique.

SUBSTRAT, NOTAMMENT EN CARBURE DE SILICIUM, RECOUVERT
PAR UNE COUCHE MINCE DE NITRURE DE SILICIUM
STOECHIMETRIQUE, POUR LA FABRICATION DE COMPOSANTS
ELECTRONIQUES, ET PROCEDE D'OBTENTION D'UNE TELLE
5 COUCHE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

- La présente invention concerne un substrat,
10 notamment en carbure de silicium, (SiC), recouvert par
une couche mince de nitrure de silicium
stoechiométrique, pour la fabrication de composants
électroniques, ainsi qu'un procédé d'obtention d'une
telle couche.
- 15 Elle s'applique notamment en
microélectronique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- Le silicium est actuellement le matériau
20 semi-conducteur le plus utilisé dans l'industrie
électronique, principalement à cause des propriétés
exceptionnelles, notamment isolantes, de son oxyde
natif, le dioxyde de silicium (SiO₂). De ce point de
vue, le SiC est spécialement intéressant puisque la
25 passivation de sa surface peut être réalisée par
croissance de SiO₂, dans des conditions similaires à
celles du silicium.

- Le carbure de silicium (SiC), semi-
conducteur composé IV - IV, est donc un matériau très
30 intéressant, qui convient en particulier aux

dispositifs et capteurs de grande puissance, de haute tension, de grande fréquence ou de haute température et qui peut être monocristallin (sous forme cubique, hexagonale (il y a plus de 170 polytypes) ou rhomboédrique), polycristallin, amorphe ou poreux.

Ses propriétés en font un matériau de choix dans l'industrie des dispositifs MOS (pour « Metal Oxide Semiconductor »), des capteurs de gaz, particulièrement dans les domaines où les températures sont élevées.

Récemment, d'importants progrès ont été accomplis dans la connaissance des surfaces de ce matériau et des interfaces de SiC, avec les isolants et les métaux. Les sujets importants pour le succès des dispositifs électroniques à base de SiC, comme les transistors MOS performants, et en particulier de ceux qui sont fondés sur les polytypes hexagonaux (H) de ce matériau, sont la passivation de surface, qui est liée à l'oxydation de SiC, et les structures isolantes sur SiC.

Indépendamment de ses qualités exceptionnelles en tant que semi-conducteur (facteur de mérite jusqu'à 1000 fois supérieur à ceux du Si, du GaAs et de l'InP), le SiC a le même oxyde natif (SiO_2) que le silicium, oxyde dont les qualités isolantes restent à ce jour inégalées.

Cependant, l'oxydation classique (oxydation directe) des surfaces de SiC conduit en général à la formation d'oxydes de silicium contenant du carbone, qui ont de médiocres propriétés électriques, et à des interfaces SiO_2/SiC qui ne sont pas abruptes, la

transition entre SiC et SiO₂ se faisant sur plusieurs couches atomiques, et n'améliorent pas lesdites propriétés.

En outre, on sait que pendant certains traitements subis lors de la fabrication de composants électroniques fondés sur les technologies utilisant le silicium, des dopants peuvent migrer d'une couche à l'autre et entraîner la formation de défauts qui altèrent les propriétés du matériau.

Récemment, des procédés permettant de fabriquer des plaques (en anglais, *wafers*) de SiC hexagonal (polytype 4H, qui a le plus grand gap électronique) de très grande qualité, équivalente ou supérieure à celle du silicium, et quasiment sans aucun défaut, ont été proposés.

A ce sujet, on se reportera à l'article de Nakamura et al., *Nature*, 430, 1009, 2004.

Ces progrès technologiques, qui sont sans précédent dans la classe des semi-conducteurs à gap électronique élevé (comprenant, particulièrement, outre le SiC, le diamant, les nitrures III-V et le ZnO), ouvrent la voie à de nombreuses applications.

La récente mise au point de telles plaques mono-cristallines de grande taille (soit environ 5 cm) est de nature à stimuler considérablement la recherche technologique dans ce domaine.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention fait partie de ce domaine technologique et propose une solution à l'un

des points de passage obligés pour le succès de la filière SiC.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes mentionnés plus haut et, notamment, l'élimination des états électroniques d'interfaces, elle permet également l'obtention d'interfaces aussi abruptes que possibles et exemptes de défauts, ainsi que l'élaboration de dispositifs moins sensibles à la migration de dopants lors de la fabrication de dispositifs microélectroniques.

Les auteurs de la présente Invention ont découvert de manière surprenante que l'utilisation d'une couche très mince de nitrure de silicium stoechiométrique (Si_3N_4), formée à la surface d'un substrat de carbure de silicium, permettait de résoudre les problèmes rencontrés jusqu'à présent.

Les inventeurs ont également découvert un procédé de préparation de cette couche, possédant la propriété de limiter ou de bloquer la diffusion de dopants et de passiver les défauts aux interfaces isolant/ semi-conducteur (notamment SiO_2/Si)

De façon précise, la présente invention a tout d'abord pour objet un substrat, notamment en carbure de silicium, destiné à la fabrication de composants électroniques, ce substrat étant caractérisé en ce qu'il est recouvert d'une couche mince de nitrure de silicium stoechiométrique.

L'invention concerne aussi un procédé d'obtention d'une couche de nitrure de silicium stoechiométrique sur un substrat en présence d'au moins un gaz azoté, ce procédé étant caractérisé en ce que le

substrat est recouvert d'une couche d'un matériau qui est perméable à ce gaz azoté et en ce que la couche de nitrure de silicium stoechiométrique est apte à se former à l'interface entre le substrat et la couche du matériau.

On précise que le substrat est apte à recevoir le matériau ou à promouvoir sa formation.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé objet de l'invention, le matériau est en outre susceptible d'être oxydé.

De préférence, le matériau est le silicium. De façon avantageuse, ce silicium est monocristallin.

Il est préférable que la couche du matériau ait une épaisseur comprise entre 0,5 nm et 20 nm.

De préférence, le substrat est le carbure de silicium. Avantageusement, le carbure de silicium est monocristallin et a une structure β -SiC, auquel cas on utilise de préférence la face (100), ou une structure α -SiC, auquel cas on utilise de préférence la face (0001).

Pour le dépôt de la couche de silicium, on peut se reporter au document WO 01/39257 A, correspondant à US 6 667 102 A.

Avantageusement, la préparation de la surface du substrat apte à recevoir le silicium monocristallin et/ou à promouvoir sa formation comprend un chauffage auxiliaire du substrat à au moins 1000°C, un dépôt auxiliaire sensiblement uniforme de silicium monocristallin sur la surface du substrat chauffé et au moins un recuit auxiliaire du substrat après ce dépôt

auxiliaire, à au moins 650°C, le temps total de recuit auxiliaire étant d'au moins 7 minutes.

- 5 Selon l'invention, il est préférable que le silicium soit déposé de manière sensiblement uniforme sur la surface du substrat. Avantageusement, la couche de silicium a une structure cubique et son épaisseur va de 0,5 nm à 20 nm.

- De préférence, le silicium est déposé sur le substrat, ce substrat étant chauffé autour de 650°C, 10 le composé résultant de ce dépôt est ensuite recuit à au moins 650°C, le temps total de recuit étant d'au moins 7 minutes, puis refroidi à une vitesse d'au moins 50°C/minute.

- Avant le chauffage auxiliaire mentionné 15 plus haut, la préparation de la surface du substrat comprend de préférence un dégazage du substrat sous ultravide (10^{-10} Torr soit environ 10^{-6} Pa) puis au moins un recuit de ce substrat suivi d'un refroidissement du substrat. Il est préférable que le refroidissement ne 20 soit pas trop rapide pour éviter les chocs thermiques.

- Selon un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, le silicium est déposé à partir d'une surface d'un échantillon de silicium, cette surface étant supérieure à la surface du substrat, et la 25 distance entre ces surfaces est comprise entre 2 cm et 3 cm.

- Le dépôt de silicium peut être suivi d'un ou plusieurs recuits à des températures comprises par exemple entre 700°C et 1000°C. Il est préférable de 30 vérifier la qualité du dépôt, par exemple, par diffraction d'électrons lents (LEED) ou d'électrons

rapides (RHEED) ou par diffraction de rayons X (XRD) ou de photoélectrons (PED). Plusieurs recuits et dépôts peuvent ainsi être effectués jusqu'à l'obtention d'un film de silicium.

- 5 De manière préférentielle, le silicium déposé est cubique, le paramètre de maille du SiC étant environ égal à celui de Si moins 20%.

- Le silicium déposé possède préférentiellement un arrangement atomique de type 3x2
10 pour préparer une surface β -SiC(100) et de type 4x3 pour préparer une surface α -SiC(0001).

- Dans la présente invention, le gaz azoté est de préférence choisi parmi l'oxyde d'azote NO, NO₂, l'ammoniac NH₃, l'oxyde nitreux N₂O et l'azote atomique.
15 Avantagemement, on utilise NO ; dans ce cas, il est préférable d'éliminer toute trace d'oxyde due à l'oxynituration, afin d'obtenir une couche stoechiométrique de nitrure de silicium (Si₃N₄) ; pour ce faire, il est avantageux d'employer un traitement
20 thermique tel qu'un recuit de la surface, de préférence à au moins 1000°C.

- L'exposition à NO peut être effectuée par diverses méthodes connues, comme par exemple l'exposition du substrat à ce gaz par l'intermédiaire
25 d'un tube ou d'une entrée de gaz située en face du substrat ou non loin de ce dernier, de telle sorte que l'enceinte dans laquelle on réalise l'exposition au gaz contienne la quantité de gaz souhaitée.

- La suffisance d'exposition peut être
30 contrôlée par spectrométrie. Avantagemement, on emploie la spectrométrie de photoémission (en anglais,

synchrotron radiation-based photoemission spectroscopy)
sur les niveaux de cœur Si 2p, C 1s, O 1s et N 1s.

Selon un mode de réalisation particulier de
l'invention, le substrat est exposé à des molécules de
5 NO sous vide. Dans ce cas, l'exposition est de
préférence réalisée sous un régime de 100 langmuirs
(environ 10^{-2} Pa.s) à 10000 langmuirs (environ 1 Pa.s).

Préférentiellement, l'exposition est
réalisée à partir d'une ligne de gaz faisant face à la
10 surface du substrat. La ligne de gaz est placée à une
distance D de la surface du carbure de silicium, D
étant de préférence comprise entre 2 cm et 3 cm, de
telle sorte que l'oxy-nitruration puisse avoir lieu de
façon homogène.

15 L'exposition peut se faire indépendamment à
température ambiante (de 10°C à 30°C) ou jusqu'à 800 à
1000°C, auquel cas le substrat est chauffé par des
moyens appropriés, par exemple par effet Joule.

Le recuit mentionné plus haut peut être
20 réalisé par des moyens appropriés, par exemple par
effet Joule ; ces moyens sont de préférence les mêmes
que ceux qui peuvent être employés lors de l'exposition
au NO.

De préférence, le recuit est effectué à une
25 température comprise entre 800°C et 1000°C, plus
particulièrement à 1000°C, température à partir de
laquelle on a constaté que seul l'oxygène était
éliminé. Avantageusement, le refroidissement est
réalisé sous vide ou sous atmosphère inerte, de
30 préférence à une pression allant de 10^{-6} Pa à 10^{-5} Pa.
Pour éviter un choc thermique, il est préférable que la

vitesse de refroidissement ne dépasse pas 50°C par minute.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les étapes d'exposition et d'élimination d'oxyde (de préférence par recuit) sont effectuées simultanément ou de manière continue.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un composant électronique, notamment d'un dispositif MOS, sur un substrat, procédé dans lequel on forme une couche de nitrure de silicium sur le substrat par le procédé objet de l'invention.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 illustre schématiquement une installation permettant l'obtention d'une couche de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 conformément à l'invention, et

- la figure 2 est une vue en coupe schématique d'un substrat de SiC recouvert d'une telle couche conformément à l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

La figure 1 illustre schématiquement une installation permettant l'obtention d'une couche de Si_3N_4 stœchiométrique conformément à l'invention.

Les références 1, 2 et 3 représentent respectivement un substrat de SiC monocristallin, une couche mince de Si monocristallin structuré et un support de substrat.

5 La référence 4 représente une ligne de gaz NO. La flèche 5 symbolise l'entrée du gaz NO dans l'enceinte à vide 6. Les flèches 7 et 8 symbolisent respectivement des moyens de pompage et des moyens de chauffage du substrat 1 par exemple par effet Joule.

10 Dans l'enceinte 6 a lieu la formation de la couche de Si_3N_4 . Les moyens de pompage 7 permettent l'obtention du régime d'exposition aux molécules NO.

Le substrat 1 garni de la couche 2 de Si est monté sur le support 3.

15 La ligne de gaz 4 alimente l'enceinte 6 en molécules NO. Elle est positionnée à une distance D de la surface du substrat 1 en carbure de silicium. Cette distance D est comprise entre 2 et 3 cm.

De manière non limitative et conformément à
20 un exemple de l'invention, on expose le substrat 1 de carbure de silicium, garni de la couche mince 2 de silicium monocristallin, dont l'épaisseur vaut par exemple au moins 0,5 nm (ce qui correspond à plusieurs plans atomiques de silicium), à des molécules de NO,
25 sous vide, dans l'enceinte 6. Cette exposition sous vide conduit à une oxy-nitruration du substrat de SiC revêtu de la couche de Si. L'exposition est réalisée à partir de la ligne de gaz 4 faisant face à la surface du carbure de silicium revêtu de la couche de Si.

30 De manière non limitative, l'exposition est faite à température ambiante (10°C à 30°C), sous un

régime compris, par exemple, entre 100 langmuirs (environ 10^{-2} Pa.s) et 10000 langmuirs (environ 1 Pa.s). Notons que cette exposition peut aussi se faire à température élevée, jusqu'à une température de l'ordre de 800°C à 1000°C. Dans ce cas, le substrat est chauffé par les moyens 8.

L'exposition est suivie d'un recuit à haute température sous ultravide, par exemple à 1000°C.

Comme on l'a vu, les moyens de chauffage du substrat sont utilisés lorsque l'on choisit une exposition à une température différente de la température ambiante. Pour une exposition à température ambiante, ces moyens ne sont donc pas mis en œuvre.

Les moyens 8 de chauffage du substrat sont aussi utilisables lors du recuit du substrat sous vide, effectué après l'exposition conduisant à l'oxy-nituration de la surface du carbure de silicium.

On voit sur la figure 2 le résultat de la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention : le substrat 1 est recouvert d'une couche 10 de Si_3N_4 stoechiométrique. Une couche 12 de Si_3N_4 non-stoechiométrique recouvre cette couche 10 et la couche 12 est recouverte par une couche de silicium résiduel 14.

Parmi les propriétés remarquables du Si_3N_4 stoechiométrique, il faut mentionner son aptitude à servir de barrière de diffusion pour les dopants ; cette barrière permet d'empêcher la diffusion de ces dopants dans la couche d'oxyde des interfaces SiO_2/Si ; cette propriété reste valable pour le SiC.

Cette propriété avantageuse est importante car la présence de ces dopants dans la couche d'oxyde entraîne une dégradation très significative des performances des dispositifs utilisant de telles couches comme, par exemple, les dispositifs MOS.

On connaît, par WO 01/39257A, correspondant à US 6 667 102 A, un procédé de fabrication d'une couche d'oxyde de silicium, visant à résoudre une partie des inconvénients précédents, sur un substrat en carbure de silicium ou en silicium, revêtu d'une couche mince de silicium ayant une structure de surface 4×3 . Cette couche peut particulièrement et avantageusement être formée sur une surface 6H-SiC (0001) reconstruite par exemple 3×3 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ ou 1×1 .

Dans ce cas, il a été montré que l'on obtenait des interfaces SiO_2/SiC abruptes, la transition se faisant quasiment sur quelques couches atomiques entre le substrat et la couche de silicium formée.

Après obtention de la couche de Si_3N_4 stoechiométrique par le procédé exposé plus haut, on peut « oxyder » le système Si/SiC en suivant par exemple le procédé décrit dans WO 01/39257 A.

On obtient alors une interface SiO_2/SiC avec, outre une couche de nitrure de silicium non-stoechiométrique, une fine couche de Si_3N_4 stoechiométrique entre l'oxyde SiO_2 et le SiC, ce qui permet de stopper la diffusion de dopants dans la couche d'oxyde lors des traitements thermiques utilisés lors de la fabrication de dispositifs électroniques incorporant de telles couches.

On peut également déposer une nouvelle couche de Si afin d'obtenir une couche de SiO_2 plus ou moins épaisse.

- Un autre avantage de la nitruration et de
5 l'oxy-nitruration en couche mince est le rôle joué par les deux composés du silicium dans la passivation des défauts aux interfaces SiO_2/SiC .

En effet, les défauts résultants de
l'oxydation du SiC engendrent des états électroniques
10 d'interfaces qui ont des conséquences désastreuses sur la mobilité des porteurs de charge, ce qui altère de façon très importante la réponse en fréquence des dispositifs micro-électroniques dans lesquels ils sont incorporés.

- De ce point de vue, le procédé d'obtention
15 de la couche par nitruration conformément à l'invention est très avantageux seul ou en combinaison avec celui qui est décrit dans WO 01/39257 A.

On donne, dans ce qui suit, d'autres
20 exemples de la présente invention.

L'observation des niveaux de cœur dont
il est question dans ces autres exemples est réalisée
par spectrométrie de photoémission pouvant utiliser le
rayonnement synchrotron (en anglais, *synchrotron*
25 *radiation-based photoemission spectroscopy*).

Le premier exemple est relatif à l'oxy-
nitruration d'une surface $\beta\text{-SiC}(100)$ structurée 3×2 et
à la formation d'un nitrure de silicium sous-
stœchiométrique

- 30 On prépare une surface (100) de carbure de
silicium cubique ayant la reconstruction 3×2 (β -

SiC(100) 3x2). Pour ce qui concerne la préparation d'une telle surface, connue de l'homme du métier, on se référera par exemple à l'article de Physical Review Letters, Soukiassian et al. 77, 2013 (1996), ou à WO 5 01/39257 A.

On procède alors à l'oxy-nitruration directe de la surface du SiC. Pour ce faire, on expose la surface β -SiC(100) 3x2, que l'on a préparée, à du NO par évaporation sous vide, à partir d'une ligne de gaz 10 faisant face à la surface du carbure de silicium. L'exposition est faite à température ambiante (environ 10-30°C), sous un régime situé, par exemple entre 100 et 10000 langmuirs, c'est-à-dire entre environ 10^{-2} Pa.s et environ 1 Pa.s.

15 Cette exposition peut aussi se faire à température élevée, jusqu'à une température de l'ordre de 800°C à 1000°C.

L'interaction de l'oxyde d'azote NO avec la surface, réalisée à température ambiante (environ 10 à 20 30°C), donne des produits d'oxy-nitruration du silicium de type Si-O_x-N_y. Ces oxy-nitrides croissent sous la surface, les atomes de Si constitutifs de la surface n'étant pas affectés.

Des recuits thermiques vers 650°C 25 conduisent à la formation d'oxy-nitrides (Si-O_x-N_y) plus riche en azote, cet effet étant déjà connu pour le silicium. Les recuits sont effectués indépendamment, sous vide ou sous atmosphère inerte.

Ils sont réalisés par exemple en faisant 30 passer un courant dans l'échantillon et en contrôlant la température grâce à un pyromètre. Ils peuvent être

également réalisés par bombardement électronique, ou encore en plaçant l'échantillon dans un four. Le résultat obtenu avec l'échantillon à base de SiC est similaire à celui obtenu avec le Si.

5 On constate qu'un recuit à une température voisine de 1000°C élimine tout l'oxygène et ne laisse qu'un seul produit de réaction qui est composé d'un nitrure de silicium sous-stœchiométrique de faible épaisseur (allant d'une couche atomique à plusieurs
10 namomètres), dont la présence est mise en évidence en observant les niveaux électroniques de cœur Si 2p et N 1s, alors que l'absence d'oxygène est mise en évidence grâce au niveau électronique de cœur O 1s.

 Le plan de carbone du SiC, situé sous le
15 nitrure, n'est pas affecté directement car ce sont les atomes de Si situés sous la surface qui sont impliqués dans le processus d'oxy-nitruration. Une situation similaire a été observée dans l'interaction de l'oxygène avec la surface de SiC.

20 Un deuxième exemple est relatif à l'oxy-nitruration de la surface β -SiC(100) 3x2 modifiée par une couche mince de Si (de structure 3x2) déposée et à la formation d'un nitrure de Si stœchiométrique (Si_3N_4).

 Pour remédier à la nature non-
25 stœchiométrique de la couche de nitrure de silicium, on dépose, de façon sensiblement uniforme, du silicium (environ 2 à 3 couches atomiques de Si) sur la surface β -SiC(100) 3x2 du substrat. Pour ce qui concerne le protocole de dépôt de la couche de silicium, on se
30 reportera à WO 01/39257 A.

On procède alors à une oxy-nitruration du SiC revêtu de la couche de Si 3x2, de la même manière que pour l'oxy-nitruration directe du SiC non revêtu d'une couche de Si, tel qu'illustré dans l'exemple
5 précédent. Pour ce faire, on expose le carbure de silicium revêtu de la couche de silicium Si 3x2 ainsi préparée à des molécules de NO, par évaporation sous vide à partir d'une ligne de gaz faisant face à la surface du carbure de silicium revêtu de la couche de
10 Si 3x2.

L'exposition est faite à température ambiante (10 à 30°C), sous un régime situé, par exemple, entre 100 langmuirs et 10000 langmuirs, c'est-à-dire entre environ 10^{-2} Pa.s et environ 1 Pa.s. Notons
15 que cette exposition fonctionne aussi à température élevée, jusqu'à une température de l'ordre de 800°C à 1000°C.

Comme dans le cas de la nitruration directe du SiC sans couche Si 3x2, on obtient de nouveau des
20 oxy-nitrides qui sont localisés sous la surface, cette fois-ci sous le film mince de Si, au dessus du premier plan de carbone du SiC, à l'interface de ces deux couches.

Cependant, il apparaît une différence
25 importante : après un recuit à 1000°C sous vide, on obtient non seulement un nitrure de Si stœchiométrique comme ci-dessus, mais aussi une couche très mince (entre une et dix monocouches atomiques) de Si_3N_4 , constituée de nitrure de Si stœchiométrique, qui
30 est située aussi sous la couche de Si, au dessus du plan de carbone.

La présence de cette couche de Si_3N_4 stœchiométrique est mise en évidence en observant les niveaux électroniques de cœur Si 2p et N 1s, alors que l'absence d'oxygène est mise en évidence grâce au
5 niveau électronique de cœur O 1s.

Dans ce cas, le film de Si_3N_4 est très mince (entre une et dix monocouches atomiques) mais son épaisseur est suffisante pour bloquer la diffusion des dopants, sans altérer les qualités de la couche
10 d'isolant SiO_2 que l'on peut faire croître sur la couche de Si après avoir obtenu la couche de Si_3N_4 stœchiométrique.

Un troisième exemple est relatif à l'oxy-nitruration de la surface $\alpha\text{-SiC}(0001)$ 3x3, sur laquelle
15 une couche de Si (plusieurs couches atomiques en formation 4x3) a été déposée, et à la formation de nitrure de silicium stœchiométrique (Si_3N_4).

L'oxy-nitruration est également réalisée sur un substrat de carbure de silicium monocristallin,
20 ayant une surface $\alpha\text{-SiC}(0001)$ structurée 3x3. Le procédé expérimental d'oxy-nitruration décrit dans ce qui précède est appliqué au carbure de silicium hexagonal revêtu d'une couche de Si pré-déposée, formant une structure de Si cubique 4x3. Pour préparer
25 une telle surface de SiC revêtue de Si 4x3, on utilise l'un des procédés connus, par exemple le procédé décrit dans WO 01/39257 A.

Pour obtenir une couche de Si_3N_4 , on procède à une oxy-nitruration du SiC revêtu de Si 4x3. A cet
30 effet, on expose le carbure de silicium, revêtu de la couche de silicium Si 4x3 ainsi préparée, à des

molécules de NO par évaporation sous vide, à partir d'une ligne de gaz faisant face à la surface du carbure de silicium revêtu.

5 L'exposition est faite à température ambiante (environ 10 à 30°C), sous un régime situé, par exemple, entre 100 et 10000 langmuirs, c'est-à-dire entre environ 10^{-2} Pa.s et environ 1 Pa.s. Notons que cette exposition fonctionne aussi à température élevée, jusqu'à une température de l'ordre de 800°C à 1000°C.

10 Comme dans le cas de la surface β -SiC(100) 3x2 du carbure de silicium revêtu de la couche de Si 3x2, on obtient de nouveau des oxy-nitrures qui sont localisés sous la surface, sous le film mince de Si, au dessus du premier plan de carbone du SiC.

15 Après un recuit à 1000°C, on obtient non seulement un nitrure de Si sous-stœchiométrique comme précédemment, mais aussi une couche très mince (entre une et dix monocouches atomiques) de Si_3N_4 , constituée de nitrure de Si stœchiométrique, qui est située aussi
20 sous la couche de Si, au dessus du plan de carbone.

La présence de cette couche de Si_3N_4 est mise en évidence en observant les niveaux électroniques de cœur Si 2p et N 1s, alors que l'absence d'oxygène est mise en évidence grâce au niveau électronique de
25 cœur O 1s.

Ainsi, la présence de la couche mince (entre une et dix monocouches atomiques) de nitrure stœchiométrique Si_3N_4 formée sous la surface, près du plan de carbone, confirme l'utilité du procédé d'oxy-nitruration du substrat en présence d'une couche de
30 silicium monocristallin.

REVENDICATIONS

1. Substrat (1), notamment en carbure de silicium, destiné à la fabrication de composants électroniques, ce substrat étant caractérisé en ce qu'il est recouvert d'une couche mince (10) de nitrure de silicium stoechiométrique.

2. Procédé d'obtention d'une couche de nitrure de silicium stoechiométrique (10) sur un substrat (1) en présence d'au moins un gaz azoté, ce procédé étant caractérisé en ce que le substrat est recouvert d'une couche (2) d'un matériau qui est perméable à ce gaz azoté et en ce que la couche de nitrure de silicium est apte à se former à l'interface entre le substrat et la couche du matériau.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le matériau est en outre susceptible d'être oxydé.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le matériau est le silicium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la couche (2) de matériau a une épaisseur comprise entre 0,5 nm et 20 nm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel le substrat (1) est du carbure de silicium.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le substrat (1) est du carbure de silicium monocristallin de structure β -SiC ou α -SiC.

5 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la face recouverte du matériau est la face (0001) dans le cas du substrat de carbure de silicium α -SiC, et la face (100) dans le cas du substrat de carbure de silicium β -SiC.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, dans lequel la qualité de l'exposition au gaz azoté est contrôlée à l'aide de méthodes spectrométriques.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel le gaz azoté est choisi parmi l'oxyde d'azote NO, NO₂, l'ammoniac NH₃, l'oxyde nitreux N₂O et l'azote atomique.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans lequel le gaz azoté est l'oxyde d'azote et dans lequel le procédé comprend une étape d'élimination d'un oxyde formé lors de
25 l'exposition au gaz azoté.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'oxyde formé est éliminé par un traitement thermique.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'oxyde formé est éliminé par un recuit à au moins 1000°C.

5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel les étapes d'exposition et d'élimination sont effectuées simultanément.

10 15. Procédé de préparation d'une couche de nitrure de silicium sur un substrat (1) de carbure de silicium recouvert d'une couche (2) de silicium, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on expose le substrat (1), dans une enceinte (6), à des molécules
15 d'oxyde d'azote, et en ce que l'on élimine les oxydes, qui sont formés lors de cette exposition, par un traitement thermique.

16. Procédé de passivation d'un substrat de
20 carbure de silicium, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de préparation d'une couche (10) de nitrure de silicium par le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 14 et une étape d'oxydation de la surface du matériau.

25

17. Procédé de fabrication d'un composant électronique, notamment d'un dispositif MOS, sur un substrat, procédé dans lequel on forme une couche de nitrure de silicium sur le substrat par le procédé
30 selon l'une quelconque des revendications 2 à 15.

1 / 1

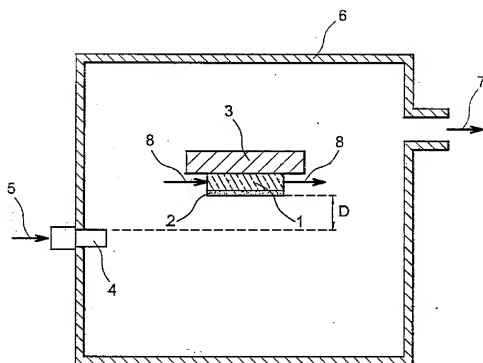


FIG. 1

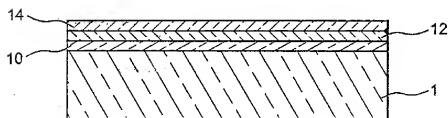


FIG. 2